

Short Thesis for the degree of doctor of philosophy (PhD)
Doktori (PhD) értekezés tézisei

Light-induced non-adiabatic processes in diatomic systems

Fénnyel indukált nemadiabatikus folyamatok kétatomos rendszerekben

Péter Badankó
Supervisor/Témavezető: Dr. Ágnes Vibók



UNIVERSITY OF DEBRECEN
DOCTORAL SCHOOL OF PHYSICS
DEBRECENI EGYETEM
FIZIKAI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLÁJA
DEBRECEN, 2020.

1. Introduction

In my research I studied the electronic structure properties of small diatomic systems and the non-adiabatic dynamics of their nuclei. My investigations covered molecules such as D_2^+ , MgH^+ and LiF .

Non-adiabatic effects play an important role in several biological, chemical and physical processes. Among these are many of critical importance, such as vision, photostability of DNA to external radiation or even photosynthesis. Their importance becomes more and more apparent as the potentials corresponding to the electronic states included in the dynamical description approach each other more and more closely, eventually becoming degenerate. Their impact on the dynamics leads to the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation, an otherwise very successful framework of computational chemistry. As computational power got more affordable and numerical algorithms implementing new theories making more precise description of electronic structure and nuclear dynamics possible became widely adopted, physical and chemical interest moved on to the study of bigger and more complex systems.

However, these – often polyatomic – systems have a property in common, namely that their electronic structures almost always contain degeneracies. A conical intersection (CI) is one type of these degeneracies and how they exert their effect on the dynamics has inspired many studies.

A drawback of natural CIs is that their properties cannot be tailored to cater to specific needs, as neither their position in the molecular configuration space nor the strength of the non-adiabatic couplings attributed to them may be modified.

Due to the above shortcomings, light-induced conical intersections (LI-CI) can draw attention since it is possible to alter their attributes by varying either the frequency or the intensity of the applied external field. Moreover, they even may be formed in diatomic systems when, in the presence of a laser field, the rotation of the molecule is accounted for in the dynamical description. They have similar impact on the dynamics as natural CIs do and the first direct – also potentially observable in experiments – proof of their presence was observed in the angular distribution of photofragments of D_2^+ .

Molecular stabilisation against photodissociation might be modified due to an external laser field as well and this phenomena is called the vibrational trapping effect. In the above research that provided the first direct results of LICI-effect, the authors also carried out 1D simulations with varying laser frequency to provide better understanding of the dissociation process. Several sharp minima were observed in the dissociation probability at particular frequencies indicating the suppression of dissociation. This effect is attributed to the similarities between the vibrational

eigenenergies and eigenstates of the ground diabatic and light-induced upper adiabatic potentials. Under appropriate conditions vibrational trapping can result in significantly enhanced photostability.

It has also been proven that LICIs possess the same non-trivial Berry-phase as expected for natural degeneracies.

The motivation to analyse LICI induced non-adiabatic dynamics has spawned many valuable results. As a starter system for such studies D_2^+ is perfect due to its relative simplicity and the LICI-conditions are well understood as well. How these and the underlying dynamics in conjunction are altered in systems where the direction of TDM is different compared to that of D_2^+ is a question worthy of discussion.

In a recent study, effective containment of excited population in LiF by means of a continuous driving field was reported. The LiF molecule also has inherent source of non-adiabaticity due to its avoided crossing between two of its electronic states. Depending on the intensity and frequency of the driving field, the excited population in the instantaneous potential, that results from merging the potential of the field-molecule interaction into the field-free potentials, can be retained with high efficiency.

2. Motivation

The vibrational trapping that can be an important source of molecular stabilisation has been given a picturesque explanation in the literature. According to this, the dissociation initiated by an external laser field can be suppressed to great extent under appropriate conditions. Namely, when the ground state vibrational eigenenergy of the field-free diabatic Hamiltonian lies very close to one of the eigenenergies of the upper light-induced adiabatic potential then effective trapping of the initial state in the light-induced potential can occur. Regarding my studies and results of vibrational trapping in D_2^+ , my main motivation was to put the outlined explanation to quantitative tests and at the same time expand on earlier results corresponding to dissociation suppression in D_2^+ .

Additionally, trying to reveal whether there are other factors playing role in the trapping effect or the original interpretation is able to give predictions of high accuracy on its own was also one of my goals.

As a next step in my research, I still focused on D_2^+ and non-adiabatic dynamics, but this time I considered the situation where a LICI is present in the configuration space. It is important to have the means to determine features of a LICI that characterise it. One of these is their topological or Berry-phase that is related to the adiabatic cyclic evolution of real-valued adiabatic electronic states along a path that encompasses a degeneration in the configuration space. Although there are results of such calculations in the case of Na_2 available, my intention was to go beyond those results and techniques by trying to determine the phase in Berry’s original framework, namely employing time-dependent adiabatic approach. It is worth investigating how the results of this approach differ – if at all – from those of Na_2 . This is especially interesting in the light of the fact that the Berry’s phase of a LICI in the work with Na_2 was shown to be the same as that of a natural CI.

Slightly more complex system than D_2^+ is MgH^+ . This system allowed me to discuss how the direction of the TDM relative to the molecular axis alters the LICI conditions and by that, its effect on the dynamics.

As for LiF , the interest lies in the confinement of the nuclear wave packet in the excited states, discussed recently in the article mentioned above. In the case of LiF , there is an electronic state that lies close to the states actually included in the original publication. However, since it was neglected, accounting for this additional state might significantly alter the confinement and it is worth addressing its role, steering the interest to performing these calculations. Additionally, the authors also pointed out that their findings are results of 1D calculations. Whether the confinement gets enhanced or breaks down when the rotation of the molecule is taken into account are to be answered by 2D dynamical simulations of LiF .

However, prior to performing the outlined simulations above, proper electronic structure calculations have to be performed, just as in the case of MgH^+ .

3. Results

In what follows I describe and summarise my results in the topic of non-adiabatic dynamical simulations.

1. I prepared and carried out MCTDH (*Multi-configuration time-dependent Hartree*) calculations for D_2^+ and by doing so I expanded on previously available results. This needed initiating large amounts of simulations and thus required me to devise automated means of carrying them out. The resulting large amount of data was analysed and processed by a further layer of automatisisation of mine.

I calculated dissociation probabilities as a function of the applied laser wavelength and determined the minima (λ_D) of these functions. For quantitative tests of the vibrational trapping mechanism, I carried out further MCTDH calculations to determine diabatic vibrational eigenenergies and eigenstates and the same quantities corresponding to a model Hamiltonian that considers a potential that approximates the light-induced upper adiabatic potential for the low intensity regime. I calculated the difference of the obtained eigenenergies and the overlaps of the eigenstates. By determining the wavelengths for which the energy difference is minimal (λ_E) and the overlap of the eigenstates is maximal (λ_O), I found that they are off by 5 – 15% relative to λ_D which I attribute to the approximate nature of the model Hamiltonian.

I determined the nodes of the diabatic vibrational eigenstates to calculate node-based wavelengths (λ_{E_ν} , $\lambda_\times$). The supection of their possible relevance and capability of predicting the obtained values of λ_D tie in with the role of the diabatic nodal structure in the forming of large overlap between the diabatic and adiabatic eigenstates and small difference between the eigenenergies of said states.

The node based quantities proved to be more accurate than any of the previous quantities, especially for the dissociation dynamics of the first seven vibrational eigenstates. By forming empirical combinations of λ_{E_ν} and $\lambda_\times$, a prediction of λ_D with less than half a percent error was achieved and confirms the role of the nodal structure in the dissociation dynamics [T1].

2. I implemented a code written in C to numerically solve the time-independent Schrödinger-equation in conjunction with Berry's phase of a LICI in D_2^+ . For this purpose, I also relied on integrators ava-

ilable in the GSL library and utilised the adiabatic time-dependent approach in my program.

I made use of a sufficient parametrisation of the dynamical variables R and θ – describing the vibrational and rotational degrees of freedom, respectively – the Hamiltonian depends on such that they form closed loops in the configuration space of the molecule.

I performed an adiabatic cyclic evolution that progresses along these loops. The periodic time T of the evolution and the applied intensity of the external laser field determine whether the evolution is sufficiently adiabatic for the adiabatic theorem to apply. In such a case, the evolution along a closed path encircling a degeneracy is expected to give an odd multiple of π as the value of the geometric phase and zero otherwise.

Probing several intensities and paths in the configuration space showed that the geometric phase approaches an odd multiple of π with reassuring degree and lies close to zero in those cases where the path does not encompass the LICl. These results are consistent between several starting points used along the loops and they also proved to be independent of whether the actual adiabatic propagation is started on the lower or upper light-induced adiabatic surface. Moreover, these findings are also in accordance with results in the literature mentioned above that took other approaches to calculate Berry’s phase [T2].

3. I carried out electronic structure calculations to provide input to my nuclear dynamical simulations of MgH^+ . I used the MOLPRO package and performed MRCI (*Multi-Reference Configuration Interaction*) calculations based on my preceding CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) results averaged over four states to obtain the relevant potential energies and the corresponding permanent and transition dipole moments of MgH^+ .

I prepared the MCTDH calculations to simulate the nuclear dynamics while working in the two-electronic states framework and tracked the dissociation dynamics by evaluating the angular distribution of the photofragments obtained in both 1D and 2D simulations. In the former situation the molecular orientation is only a parameter and averaging the results over the different values of the parameter is performed, while in the latter simulations I handled the orientation as an independent dynamical variable of the system.

I also constructed an artificial molecule – *model system* – that possesses the same electronic properties as MgH^+ except for its TDM (*Transition Dipole Moment*) which is taken, in contrast to the *real*

system, MgH^+ , not perpendicular but parallel to the molecular axis.

My simulations showed that the direction of the TDM has a large impact on how the dissociation proceeds. The model and real system display striking differences between the distribution of their photofragments which can be traced back to the differing conditions of forming a LICI (*light-induced conical intersection*) in the system. The dissociation process and how the LICI affects it can also be followed by preparing instantaneous plots of the total nuclear densities emerging in the 2D simulations. These results tell of regions in the configuration space that gather significant amounts of the total density. These regions are formed in the close vicinity of the LICI and thus confirms the LICI-based explanation of the dissociation dynamics [T3].

4. In support of dynamical calculations with the LiF molecule, I performed electronic structure calculations with MOLPRO, yielding the necessary data of the potential energies of three electronic states ($1^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$), their permanent dipole moments and the transition dipole moments between any two states of the above three. Their obtained values are in good agreement with the results of previous publications and this way allowed me to provide the subsequent nuclear dynamical simulations with the necessary data.

The above as described constitute my main contribution to the simulations with LiF [T4].

1. Bevezetés

Kutatásomban kis, kétatomos molekulák, mint például D_2^+ , MgH^+ és LiF , elektronszerkezeti tulajdonságait és nemadiabatikus magdinamikai folyamatait vizsgáltam. A nemadiabatikus dinamikai folyamatok számos nagy jelentőségű biológiai, kémiai és fizikai folyamatban játszanak szerepet. Ezek között kritikus fontosságú például a látásban, a DNS külső sugárzással szembeni fotostabilitásában vagy éppen a fotoszintézissel kapcsolatban betöltött szerepük. Jelentőségük egyre kézzelfoghatóbbá és nyilvánvalóbbá válik, ahogy a magdinamikai leírásban szerepet játszó elektronállapotok közel kerülnek egymáshoz, bizonyos esetekben olyannyira, hogy degenerálttá válnak. Ilyen körülmények között a molekulafizikai és kémiai numerikus szimulációkban is legelső – és egyébként nagy sikerű – közelítő módszer, a Born-Oppenheimer-közelítés is érvényét veszíti. Ahogy a számítási kapacitások egyre olcsóbbá váltak és az elektronszerkezeti tulajdonságok és magdinamikai folyamatok pontosabb leírását lehetővé tevő új elméletekre alapozó algoritmusok is elterjedtek, a fizikai és kémiai érdeklődés középpontjába is mind bonyolultabb rendszerek kerültek. Ezek a gyakran sokatomos rendszerek rendelkeznek azon közös tulajdonsággal, hogy elektronszerkezetük szinte mindig tartalmaz degeneranciákat. A kónikus kereszteződés (*conical intersection* – CI) egy típusa ezeknek és az, hogy miképpen fejtik ki hatásukat a dinamikai folyamatokra számos kutatást ihletett.

Ugyan a CI-k rendkívül gazdag és újszerű dinamikai vizsgálatoknak nyitnak utat, azonban rendelkeznek azzal a hátránnyal, hogy alapvető tulajdonságaik, mint például pozíciójuk a molekula konfigurációs térében, vagy a velük kapcsolatos nemadiabatikus csatolások erőssége, nem szabályozhatóak, ami egyébként sok potenciális alkalmazási lehetőséget rejtene magában. Éppen ezek miatt, a fénnel indukált kónikus keresztezések (*light-induced conical intersection* – LICI) nagy figyelmet kaptak az elmúlt évek molekulafizikai/kémiai kutatásaiban. Fontos előnyük a természetben jelenlévő CI-vel szemben, hogy alapvető tulajdonságaik szabályozhatóak az alkalmazott lézer frekvenciájának és intenzitásának alkalmas változtatásával, ráadásul kétatomos rendszerekben is létrehozhatóak és kialakulásukra vonatkozó feltételek megadhatóak, amennyiben külső lézertér hatása alatt a rendszer forgását is dinamikai változóként vesszük figyelembe a dinamikai leírásban. A LICI-k hasonló hatást gyakorolnak a dinamikai folyamatokra, mint a CI-k és jelenlétük ill. hatásuk a dinamikára – kísérletileg is mérhető mennyiségen keresztül – a D_2^+ disszociációs fragmentumai szögeloszlásának vizsgálatával lett elsőként bemutatva.

Molekuláris rendszerek fotodisszociációval szembeni stabilitását külső lézertér segítségével is lehetséges változtatni. Az előbb említett kutatásban, amely a LICI-effektusra vonatkozó első, későbbiekben akár kísérleti-

leg is közvetlenül kimérhető eredményeket szolgáltatatta, a szerzők a vizsgált disszociációs folyamat jobb megértéséhez változó frekvenciájú tér és rögzített orientációjú molekula mellett egydimenziós (1D) szimulációkat is végeztek. Eredményeikben számos éles minimum volt megfigyelhető a disszociációs valószínűségben jól meghatározott frekvenciák mellett, jelezve a disszociációs ráta lecsökkenését. Ezt az effektust az irodalomban a diabtikus alapállapot és a fény által indukált fölső adiabatikus állapot sajátenergiáinak és sajátállapotainak hasonlóságával magyarázzák. A fentiek szerint megfelelő körülmények között a vibrációs csapdázódás jelentősen megnövekedett fotostabilitást eredményezhet.

Más jellegű vizsgálatok során az is bizonyítást nyert, hogy a LICI-k ugyanazzal a nemtriviális Berry-fázissal jellemezhetők, mint a természetesen is előforduló degeneranciák.

A LICI által indukált nemadiabatikus folyamatok dinamikájának vizsgálata számos kutatást és értékes eredményeket hozott magával. Ilyen vizsgálatokhoz a D_2^+ tökéletes rendszer viszonylagos egyszerűsége miatt és a LICI kialakulásához szükséges feltételek is jól ismertek. Az, hogy miképpen változnak ezek a feltételek és a formálódó LICI által befolyásolt dinamika olyan rendszerben, ahol például az átmeneti dipólusmomentum (*transition dipole moment*, TDM) iránya különbözik a D_2^+ rendszerben érvényestől, vizsgálatra érdemes kérdés.

Egy friss tanulmányban a LiF molekulában a gerjesztett populáció permanens gerjesztő elektromos tér (*driving field*) által kontrollálható, hatékony becsapdázásáról számoltak be. Külön érdekesség, hogy a LiF elkerült kereszteződéssel is rendelkezik (*avoided crossing*, AC) két elektronállapota között, aminek köszönhetően külső tér hiányában is gazdag nemadiabatikus dinamikai jelenségekben. Az alkalmazott gerjesztő tér intenzitásától és frekvenciájától függően a gerjesztett populáció a pillanatnyi effektív potenciálban, amely a tér-molekula kölcsönhatási potenciális energiájának a térmentes helyzetben érvényes potenciális energiába való beolvasztásából ered, nagy hatásfokkal megtartható.

2. Motiváció

A vibrációs csapdázódás, amely a molekula fotostabilitásának fontos forrásául képes szolgálni, szemléletes értelmezést nyert a szakirodalomban. Eszerint a külső lézertér által indukált disszociáció alkalmas körülmények mellett nagyban csökkenthető, akár teljesen meggátolható. Nevezetesen, ha a térmentes diabatikus Hamilton-operátor alapállapotú vibrációs sajátenergiája közel esik a tér által indukált, gerjesztett adiabatikus potenciállal kapott vibrációs sajátenergiához, akkor a dinamikai kezdeti állapot könnyen becsapdázódhat a tér által indukált adiabatikus potenciálban. A D_2^+ rendszerben a vibrációs csapdázódással kapcsolatos vizsgálataim során az elsődleges motivációm az volt, hogy a fentebb körvonalazott magyarázatot kvantitatív módon vizsgáljam, egyidejűleg a disszociáció D_2^+ rendszerben korábban megfigyelt lecsökkenésével kapcsolatos eredményeket bővítve, illetve azokon túllépve. Mindezek mellett célom volt megvizsgálni, hogy vannak-e egyéb, a csapdázódási jelenségben szerepet játszó körülmények vagy a fentebbi szemléletes magyarázat önmagában is képes nagy pontossággal megjósolni, hogy a lézertér milyen paraméterei mellett várható a leghatékonyabb csapdázódás.

Egy további vizsgálatot szintén a D_2^+ rendszerben végeztem. Ennek motivációja, hogy LICI jelenlétében fellépő nemadiabatikus dinamika elemzéséhez fontos, hogy a LICI tulajdonságait megértsük. Egyik ilyen – habár közvetlen kísérleti módszerekkel nem mérhető – a hozzá köthető topológiai vagy Berry-fázis, ami a valósértékű adiabatikus elektronállapotok olyan zárt görbe mentén történő adiabatikus időfejlődésével kapcsolatos, amelyben a görbe közrefog a molekula konfigurációs terében jelenlévő valamilyen degeneranciát. Habár ilyen számolások eredményei elérhetőek az irodalomban az Na_2 esetére, saját vizsgálataimban szándékom az volt, hogy az ott alkalmazott eredményeken és a hozzájuk vezető technikán túllépve olyan eljárást alkalmazzak, amely Berry eredeti módszerét, az időfüggő adiabatikus módszert alkalmazza a geometriai fázis meghatározásához. Érdemes megvizsgálni, hogy az így nyert eredmények mennyiben különböznek – ha egyáltalán – az Na_2 -re kapottaktól. Egy ilyen vizsgálat annak tükrében különösen érdekes, hogy az említett, Na_2 -re vonatkozó munkában a LICI Berry-fázisa azonosnak adódott a sokatomos rendszerekben természetes körülmények között is nagy számban előforduló CI-k topológiai fázisával.

A D_2^+ -nál némileg bonyolultabb rendszer a MgH^+ , amely lehetőséget nyújtott számomra arra, hogy megvizsgáljam a rendszer átmeneti dipólusmomentumának a molekula tengelyéhez képesti iránya – a módosuló LICI-feltételeken keresztül – miképpen befolyásolja a disszociációs dinamikát.

Ami a LiF molekulával végzett szimulációkat illeti, a rendszer érdekes-

sége a maghullámfüggvény gerjesztett elektronállapotba történő hatékony bezárásában rejlik, amit a bevezetőben említett cikkben már publikáltak. Az ott kapott vizsgálatok során egy elektronállapotot azonban, ami igen közel található egy másik, a szimulációkban figyelembe vett állapothoz, elhanyagoltak. Ennek az állapotnak a figyelembe vétele jelentősen módosíthatja, hogy miképpen zajlik a disszociáció – és ezáltal maga a bezárás –, így alkalmas magdinamikai szimulációk elvégzését motiválta. Mindemellett a cikkben bemutatottakkal kapcsolatban a szerzők is rávilágítottak arra, hogy vizsgálataik és eredményeik 1D szimulációkra korlátozódtak. Az, hogy a bezárás hatékonyabbá vagy kevésbé hatékonyá válik azáltal, hogy a molekula forgását is figyelembe vesszük a számolások során vizsgálatot érdemlő kérdés. Ezt a LiF kétdimenziós (2D) szimulációi tudják megválaszolni. Ehhez azonban, mint például a MgH^+ magdinamikai szimulációja esetében is, a magdinamikai számításokat megelőző elektron-szerkezeti számolásokra volt szükség.

3. Eredmények

Az alábbiakban összefoglalom eredményeimet a nemadiabatikus magdinamikai szimulációkkal kapcsolatban.

1. Az MCTDH (*Multi-configuration time-Dependent Hartree*) segítségével magdinamikai számolásokat végeztem a D_2^+ rendszerben és ezzel korábbi eredményeket is kiegészítettem. Ezek elvégzése érdekében nagyszámú szimulációra volt szükség, amelyek végrehajtása automatizációt igényelt, amit szintén elvégeztem. A számolásaimban keletkező nagy mennyiségű adat feldolgozását további automatizáció segítségével oldottam meg.

A dinamikai szimulációk segítségével meghatároztam a disszociációs valószínűséget és ennek minimumát (λ_D) az alkalmazott lézertér hullámhosszának függvényében. A vibrációs csapdázódás mechanizmusának kvantitatív vizsgálatához további MCTDH számolásokat hajtottam végre, amelyekben meghatároztam a diabaticus sajátenergiákat és sajátfüggvényeket, illetve ugyanezen mennyiségeket egy olyan modell Hamilton-operátorhoz kapcsolódóan, amely kis intenzitású külső tér esetében jó közelítése a tér által indukált első gerjesztett adiabatikus Hamilton-operátornak.

Kiszámoltam az így nyert sajátenergiák különbségét és a sajátállapotok átfedési integrálját a hullámhossz függvényében. Meghatároztam azon λ_E és λ_O hullámhosszokat, amelyekre az energiakülönbség minimális, az átfedés pedig maximális. Azt találtam, hogy ezen mennyiségek kb. 5 – 15%-os hibával képesek előrejelezni a korábban megfigyelt λ_D disszociációs minimumokat, amit az alkalmazott modellt potenciál közelítő jellegével magyarázok.

További vizsgálataimban meghatároztam a diabaticus vibrációs sajátállapotok nóduspozícióit azért, hogy nódus alapú hullámhosszokat (λ_{E_v} , λ_x) tudjak számolni, amelyek képesek a megfigyelt λ_D értékeket reprodukálni. A nódusszerkezet fontosságára vonatkozó sejtés a nódusoknak egyrészt a fentebb meghatározott sajátállapotok átfedésének maximalizálásában, másrészt a sajátértékek közötti kis különbségek kialakításában játszott szerepére vonatkozó általános megfontolásokra alapoz.

A nódus alapú mennyiségek pontosabbnak bizonyultak a disszociációs minimumok előrejelzésében a korábban használtakhoz képest, különösen azon esetekben, mikor a disszociációs dinamika az első hét gerjesztett diabaticus vibrációs sajátállapot valamelyikéből kerül indításra. A λ_{E_v} és λ_x mennyiségek empirikus kombinációira

épített újabb mennyiségek képesek a disszociációs minimumok fél százalékánál is kisebb hibával történő reprodukálására.

A kapott eredményeim összességében a nódusszerkezet fontos szerepét bizonyítják a vibrációs csapdázódás mechanizmusában, a mechanizmus eredeti magyarázatát tovább pontosítva [T1].

2. A D_2^+ rendszerben megjelenő LICI Berry-fázisának számolásához az időtől függő Schrödinger-egyenletet megoldottam. Ehhez programot írtam C nyelven, amiben a GSL könyvtárban elérhető integrátorokra is támaszkodtam. Implementációmban a vibrációs és forgási szabadsági fokokhoz társított R és θ dinamikai változókat, amelyekről a Hamilton-operátor függ, olyan módon parametrizáltam, hogy a molekula konfigurációs terében zárt görbéket alkossanak. A rendszer olyan adiabatikus időfejlődését követtem, mely ezen zárt görbék mentén halad végig.

Az időfejlődés T periódusideje és a külső lézertér intenzitása együttesen határozzák meg, hogy a fejlődés kellően adiabatikus-e ahhoz, hogy az adiabatikus-tétel teljesüljön. Amennyiben teljesül, akkor az időfejlődés a degeneranciát közrefogó görbék mentén π páratlan egész többszörösének megfelelő értéket ad a geometriai fázisra, minden egyéb útvonal mentén pedig ugyanerre 0 adódik.

Számos különböző intenzitással és pályával dolgozva az eredményeim azt mutatják, hogy a geometriai fázis meggyőzően közel esik π páratlan egész számú többszöröséhez a LICI-t közrefogó esetekben és igen közel van zérushoz minden más esetben, teljes összhangban a várakozásokkal. Ezek a tapasztalatok konzisztensek a különböző zárt görbék mentén kiválasztott bármely vizsgált kezdeti pontra és attól is függetlennek bizonyultak, hogy a propagáció az alsó vagy a felső adiabatikus felületről indul-e. Továbbá, a kapott eredmények összhangban vannak a fentebb említett, más technikával már korábban kapott eredményekkel is [T2].

3. Eletronszerkezeti számításokat végeztem a MgH^+ molekula magdinamikai szimulációinak előkészítéséhez. Ennek érdekében a MOLPRO programcsomagot alkalmaztam és négy elektronállapotra átlagolt CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) számolások eredményeire alapozva MRCI (*Multi-Reference Configuration Interaction*) számolásokat végeztem és meghatároztam a szükséges potenciális energiákat, valamint a kapcsolódó permanens és átmeneti dipólusmomentumokat.

MCTDH segítségével magdinamikai számításokat végeztem kétállapot közelítésben és nyomon követtem a disszociációs dinamikát a fotofragmensek szögeloszlásának meghatározásával, 1D és 2D számolásokban egyaránt. Az előbbi esetben a molekula orientációja paraméterként kezelendő és a különböző paraméter-értékekkel kapott eredmények átlagolása történik. Az utóbbi, teljes értékű 2D számolásokban az orientációt a rendszer független dinamikai változójaként kezeltem.

A fentiek mellett egy mesterséges rendszert – *modell rendszer* – is konstruáltam, ami ugyanazon elektronszerkezeti tulajdonságokkal rendelkezik, mint a valódi MgH^+ molekula, leszámítva az átmeneti dipólját, amit a molekula tengelyével párhuzamosnak vettem, ellentétben a valódi MgH^+ -szal, ahol a TDM (*Transition Dipole Moment* – átmeneti dipólusmomentum) merőleges a molekula tengelyére.

Számolásaim eredményei azt mutatták, hogy a TDM iránya meghatározó jelentőséggel bír a disszociációs dinamikára. A modell és valós rendszerek fotofragmentumainak szögeloszlása között éles eltérések jelentkeznek, amelyek visszavezethetőek a két eltérő esetben az eltérő LICI-feltételekre. A disszociáció folyamata és az, hogy a LICI hogyan befolyásolja azt, a 2D szimulációkban a magsűrűségfüggvény számolásával és az arról készített pillanatfelvételek segítségével is követhető. Ezek az eredmények a konfigurációs tér éppen a LICI pozíciójának közelébe eső, nagy sűrűségű tartományairól adnak információt és megerősítik a disszociációs dinamika LICI-képben történő értelmezésének helyességét [T3].

4. A LiF molekulával végzett dinamikai szimulációk támogatására elektronszerkezeti számolásokat végeztem a MOLPRO programcsomag segítségével. Ezek során CASSCF számítások eredményeire alapozott MRCI számolásokkal három elektronállapotot ($1^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$), ezek permanens dipólusmomentumait, illetve a fenti állapotok közül bármely kettő közti átmenethez tartozó dipólt meghatároztam. A kapott értékek jó egyezést mutatnak korábbi publikációkban is használt értékekkel, így a továbbiakban megbízható bemenetként szolgálhattak a magdinamikai szimulációkban. A fentiek összefoglalják fő hozzájárulásomat a LiF-dal végzett számolásokhoz [T4].

Publications the theses are based on

A tézisek alapját képező publikációk

- [T1] P. Badankó, G. J. Halász, and Á. Vibók. Molecular vibrational trapping revisited: a case study with D_2^+ . *Scientific Reports*, 6(31871), 2016.
- [T2] G. J. Halász, P. Badankó, and Á. Vibók. Geometric phase of light-induced conical intersections: adiabatic time-dependent approach. *Molecular Physics*, 116(19-20):2652–2659, 2018.
- [T3] P. Badankó, G. J. Halász, L. S. Cederbaum, Á. Vibók, and A. Csehi. Communication: Substantial impact of the orientation of transition dipole moments on the dynamics of diatomics in laser fields. *The Journal of Chemical Physics*, 149(18):181101, 2018.
- [T4] A. Tóth, P. Badankó, G. J. Halász, Á. Vibók, and A. Csehi. Importance of the lowest-lying Π electronic state in the photodissociation dynamics of LiF. *Chemical Physics*, 515:418 – 426, 2018.



Registry number:

DEENK/382/2019.PL

Subject:

PhD Publikációs Lista

Candidate: Péter Badankó

Neptun ID: S8R8LW

Doctoral School: Doctoral School of Physics

MTMT ID: 10057515

List of publications related to the dissertation

Foreign language scientific articles in international journals (4)

1. **Badankó, P.**, Halász, G. J., Cederbaum, L. S., Vibók, Á., Csehi, A.: Communication: Substantial impact of the orientation of transition dipole moments on the dynamics of diatomics in laser fields.
J. Chem. Phys. **149** (18), 1-5, 2018. ISSN: 0021-9606.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054775>
IF: 2.997
2. Halász, G. J., **Badankó, P.**, Vibók, Á.: Geometric phase of light-induced conical intersections: adiabatic time-dependent approach.
Mol. Phys. **116** (19-20), 2652-2659, 2018. ISSN: 0026-8976.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2018.1431410>
IF: 1.571
3. Tóth, A., **Badankó, P.**, Halász, G. J., Vibók, Á., Csehi, A.: Importance of the lowest-lying [PI] electronic state in the photodissociation dynamics of LiF.
Chem. Phys. **515**, 418-426, 2018. ISSN: 0301-0104.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.002>
IF: 1.822





**UNIVERSITY of
DEBRECEN**

**UNIVERSITY AND NATIONAL LIBRARY
UNIVERSITY OF DEBRECEN**

H-4002 Egyetem tér 1, Debrecen
Phone: +3652/410-443, email: publikaciok@lib.unideb.hu

4. **Badankó, P., Halász, G. J., Vibók, Á.:** Molecular vibrational trapping revisited: a case study with D2+.
Sci. Rep. 6, 1-10, 2016, ISSN: 2045-2322.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep31871>
IF: 4.259

Total IF of journals (all publications): 10,649

Total IF of journals (publications related to the dissertation): 10,649

The Candidate's publication data submitted to the iDEa Tudóstér have been validated by DEENK on the basis of the Journal Citation Report (Impact Factor) database.

07 December, 2019





Nyilvántartási szám: DEENK/382/2019.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Badankó Péter
Neptun kód: S8R8LW
Doktori Iskola: Fizikai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10057515

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (4)

1. **Badankó, P.**, Halász, G. J., Cederbaum, L. S., Vibók, Á., Csehi, A.: Communication: Substantial impact of the orientation of transition dipole moments on the dynamics of diatomics in laser fields.
J. Chem. Phys. **149** (18), 1-5, 2018. ISSN: 0021-9606.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054775>
IF: 2.997
2. Halász, G. J., **Badankó, P.**, Vibók, Á.: Geometric phase of light-induced conical intersections: adiabatic time-dependent approach.
Mol. Phys. **116** (19-20), 2652-2659, 2018. ISSN: 0026-8976.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2018.1431410>
IF: 1.571
3. Tóth, A., **Badankó, P.**, Halász, G. J., Vibók, Á., Csehi, A.: Importance of the lowest-lying [P] electronic state in the photodissociation dynamics of LiF.
Chem. Phys. **515**, 418-426, 2018. ISSN: 0301-0104.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.002>
IF: 1.822





**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400
Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

4. **Badankó, P., Halász, G. J., Vibók, Á.:** Molecular vibrational trapping revisited: a case study with D2+.
Sci. Rep. 6, 1-10, 2016. ISSN: 2045-2322.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/srep31871>
IF: 4.259

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 10,649

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre): 10,649

A DEENK a Jelölt által az IDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2019.12.07.

